

## SYNTHESIS OF DIAMOND

**Publication number:** JP6172089 (A)

**Publication date:** 1994-06-21

**Inventor(s):** CHIKUNO TAKASHI; IMAI TAKAHIRO; FUJIMORI NAOHARU +

**Applicant(s):** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES +

**Classification:**

**- international:** C30B25/02; C30B25/18; C30B29/04; C30B25/02; C30B25/18; C30B29/04; (IPC1-7): C30B25/02; C30B25/18; C30B29/04

**- European:**

**Application number:** JP19920327090 19921208

**Priority number(s):** JP19920327090 19921208

### Abstract of JP 6172089 (A)

**PURPOSE:** To provide a process for producing a thick diamond single crystal layer having high uniformity and quality by keeping the epitaxial growth by vapor-phase synthesis over a long period.

**CONSTITUTION:** Epitaxial growth of a diamond film is carried out by using a substrate having a main growth plane deviated from the {100} plane by <=10 deg. and alternately repeating a process to grow a diamond layer of 0.1-300μm thick under a condition of  $A \geq 1.5\%$  wherein  $A$  ( $= [C]/[H]$ ) is ratio of carbon element to hydrogen element in vapor phase and a process to grow a diamond layer of 0.1-300μm thick under a condition of  $A < 1.5\%$ .

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172089

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/04	R	7821-4G		
	P	7821-4G		
25/02	P	9040-4G		
25/18		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-327090	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成4年(1992)12月8日	(72)発明者	築野 孝 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	今井 貴浩 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	藤森 直治 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74)代理人	弁理士 上代 哲司 (外1名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンドの合成法

## (57)【要約】

【目的】 気相合成法によるエピタキシャル成長を長時間維持し、均質かつ良質な厚膜ダイヤモンド単結晶層の製造方法を得る。

【構成】 主たる成長面の {100} 面からのはずれが10度以内である基板を用いて、気相中の炭素と水素の元素量の比率A ( $A = [C] / [H]$ ) を1.5%以上の条件で $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる工程と、比率Aが1.5%未満の条件で $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる工程とを交互に繰りしてエピタキシャル成長を続ける。

【効果】 均質で異常成長が少ない厚膜のダイヤモンド単結晶を容易に得ることができ、また硼素や窒素などのドーピングが可能である。したがって、工具、半導体基材、放熱基板、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板の{100}面または{100}面からのずれが10度以内である面の上に、少なくとも炭素と水素を含む気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる方法であって、

気相中の炭素と水素の元素量の比率A ( $A = [C] / [H]$ ) が1.5%以上の条件において $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる過程と、Aが1.5%未満において $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる過程と、

からなる異なる2種以上の過程を少なくとも交互に2回以上繰り返すことを含むことを特徴とするダイヤモンドの合成法。

【請求項2】 単結晶基板の{100}面または{100}面からのずれが10度以内である面の上に少なくとも炭素と水素を含む気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる方法であって、

成長のいずれかの段階で酸素を含む原料を気相中に供給する場合に、

気相中の炭素、水素、酸素の元素量から求められる値B = ( $[C] - [O]$ ) /  $[H]$  が1.5%以上の条件において $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる過程とBが1.5%未満において少なくとも $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる過程と、

からなる異なる2種以上の過程を少なくとも交互に2回以上繰り返すことを含むことを特徴とするダイヤモンドの合成法。

【請求項3】 単結晶基板の{100}面または{100}面からのずれが10度以内である面の上に少なくとも炭素と水素を含む気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる方法であって、

成長のいずれかの段階で酸素を含む原料を気相中に供給する場合に、

基板温度を $1100^{\circ}C$ 以上として $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる過程と、基板温度を $1000^{\circ}C$ 以下として $0.1 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下のダイヤモンド層を成長させる過程と、

からなる異なる2種以上の過程を少なくとも2回以上繰り返すことを含むことを特徴とするダイヤモンドの合成法。

【請求項4】 単結晶基板がダイヤモンドであることを特徴とする請求項1、2または3に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項5】 単結晶基板が、ニッケル、銅、コバルトおよび鉄から選ばれた1種または2種以上を主成分とする合金の単結晶である、請求項1、2または3に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項6】 単結晶基板が、立方晶窒化ホウ素、炭化珪素、珪素、ゲルマニウム、または珪素とゲルマニウム

の合金のうちのいずれかの単結晶である、請求項1、2または3に記載のダイヤモンドの合成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンドの製造方法に関し、特に切削工具、耐摩工具、精密工具、半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる大型のダイヤモンド単結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

10 【従来の技術】 従来から、気相合成法によって比較的大面積のダイヤモンドが各種基板上に人工的に製造されていたが、これらは多結晶膜であり大面積の単結晶は得られていない。しかしながら、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、単結晶ダイヤモンドを用いることが必要となる。そこで、気相合成法による単結晶のエピタキシャル成長の条件が検討されており、さらには気相合成法により大面積の単結晶を製造する方法が検討されている。

20 【0003】 ダイヤモンド気相合成においてダイヤモンド単結晶を基板とすることによって、比較的容易にホモエピタキシャル成長によりダイヤモンド単結晶層が成長することは早くから知られていた。しかし、このようなホモエピタキシャル成長によっても十分な厚みのダイヤモンド層を得ようとすると、成長する間エピタキシャル成長が維持されること、即ち成長した結晶が下地の結晶と完全に同じ結晶方位を有することが必要である。

【0004】 しかしながら、成長が進むにつれて、もとの基材結晶と成長した結晶との間のエピタキシャル関係が失われた成分が多くなってくることが大きな問題であった。即ち、基板との方位のずれた部分が形成され、ここから多結晶化が進行するため、エピタキシャル層が厚くなるほど結晶内に欠陥が増えるという問題である。こうした非エピタキシャル成分（以下異常成長と略す）は基板面研磨時に発生するダイヤモンド小粒子に起因するもの、成長面上での2次的な核発生、さらには{111}双晶の形成によるものが挙げられる。

【0005】 エピタキシャル成長における異常成長を抑制するためにこれまでに{100}面上に比較的高い炭素濃度で成長させることにより平坦な単結晶表面を維持したまま成長を続けられることが知られている。（例えば特開平2-233591）しかしながら、このような炭素濃度の高い条件で $20 \mu m$ 以上の厚いエピタキシャル層を成長させるとダイヤモンド結晶内に非ダイヤモンド成分を多く含むダイヤモンドが成長しやすいという問題がある。更に $1 cm$ 以上の径を有する大型のダイヤモンド単結晶は極めて高価であるために、ダイヤモンドのホモエピタキシーによっても良質の大型単結晶ダイヤモンドを得るのは困難であった。

50 【0006】 気相合成により大面積の単結晶ダイヤモ

ドを成長させる方法は大きく2通りの方法にわけられる。第一の方法はヘテロエピタキシャル成長である。即ち、大きな単結晶基板を用意できる材質の単結晶基板の上にダイヤモンドを気相合成法によりエピタキシャル成長させることにより大面積の単結晶を得ようというものである。例えばダイヤモンドがヘテロエピタキシャル成長する基板としては、これまで立方晶窒化硼素(cBN)、炭化珪素、珪素、ニッケル、コバルトなどが報告されている(特開昭63-224225、特開平2-233591、特開平4-132687)。

【0007】しかしながら、ニッケルやコバルトについては島状のダイヤモンドがエピタキシャル成長するものの、ダイヤモンド単結晶の連続膜を得ることが困難であり、いずれの基板でもホモエピタキシーで生じる問題がより顕著に生じ、異常成長が大量に発生することがわかっている。

【0008】そこで、ヘテロエピタキシーを用いない第2の方法が考えられている。これらは、ダイヤモンド基板上のダイヤモンドの成長、即ちホモエピタキシャル成長に基づく技術である。例えばダイヤモンドの場合には、高圧合成法によるmmオーダーのダイヤモンド単結晶を方位をそろえて並べ、その上に一体の単結晶ダイヤモンドを得る方法(特開平3-075298)、砥粒として用いられるような数10~100μm程度の粒子を選択エッティングしたSi基板に並べ、その上にダイヤモンドを成長させる方法(M.W.Geis H.I.Smith A.Argoitia J.Angus G.H.M.Ma J.T.Glass J.Butler C.J.Robinson R.Pryor, Appl.Phys.Lett., Vol.58, (1991), p2485)などである。

【0009】こうした方法では、気相合成法により成長する結晶基板に対してエピタキシャル成長を維持できれば、隣合った基板単結晶から成長したダイヤモンド層の境界に粒界が存在したとしても微小角粒界となり、電気的、光学的に単結晶に匹敵する特性を有した大面積結晶を得ることができる。しかし、これらの方法でも、ホモエピタキシーで生じる問題点は、当然同様に残されている上に、基板の単結晶と単結晶の境界部分には、1個の単結晶上にホモエピタキシャル成長させるとき以上の密度で異常成長が発生することがわかっている。

【0010】ダイヤモンド単結晶のホモエピタキシャル成長を長時間維持することが困難である理由は以下のように考えられる。例えばダイヤモンド{100}面上のホモエピタキシャル成長を考えた場合に、完全なホモエピタキシャル成長を維持している場合には成長方向は一様に<100>である。しかし、何らかの原因により別の方針を向いた異常な領域(図2中の3)が形成されたとき、その成長方向はもはや<100>ではなくくなってしまう。

【0011】もしもその異常な領域の成長速度が、<100>の成長速度を上回る場合には、図2に示すように

次第にその領域が広がるような形で成長してしまい、これが多結晶化の進行する原因となる。{100}の成長速度が比較的速い条件({100}配向条件と略す)で成長させれば異常成長は抑えられるが、この条件ではラマン分光、赤外吸収スペクトルなどの評価により膜質はあまり良好ではないことがわかっている。即ち、単結晶は得られても高品質な結晶は期待できない。

【0012】一般に、CVD法により成長した単結晶、多結晶の炭素濃度が低い場合、或いは酸素または二酸化炭素、水が添加された場合にはダイヤモンドの品質は向上することが知られている。しかし、この条件は、上記の<100>の成長速度が他の方位に比べて遅い場合に相当し、一度異常な領域が形成されると成長が進むにつれて、エピタキシャル成長の状態が失われてしまう。即ち、{100}基板は、ダイヤモンドエピタキシャル成長にとって好ましい基板であるが、結晶方位は維持するが結晶性の劣るエピタキシャル膜と結晶性はよいが異常成長を含む膜のいずれかしか知られていなかった。

【0013】  
20 【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題点を解消し、気相合成法によるダイヤモンドのエピタキシャル成長を長時間維持し、異常成長が少なくかつ結晶性の良い、均質かつ良質な厚膜ダイヤモンド単結晶層の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】  
30 【課題を解決するための手段】単結晶基板上に気相からダイヤモンドをエピタキシャル成長させる際に、成長の主面として{100}面を用い、エピタキシャル成長を{100}の成長が起きやすい条件、即ち炭素と水素の比率A( $A = [C] / [H]$ )を1.5%以上の割合で0.1μm以上300μm以下のダイヤモンド層を成長させる過程と、炭素濃度の低い条件すなわちAが1.5%未満で0.1μm以上300μm以下のダイヤモンド層を成長させる過程とを交互に繰り返すことによりダイヤモンドを成長させる。

【0015】ここで、炭素と水素の比率は実効的な比率である。すなわち、成長のいずれかの段階で原料ガス中に酸素を添加する場合においては、気相中の炭素と水素と酸素の元素量から、 $B = ([C] - [O]) / [H]$ 40によって求める比率Bを実効炭素濃度とする。この炭素濃度の変化を繰り返しながら成長させる方法以外に、成長温度1100°C以上と1000°C以下の条件を交互に繰り返すことによっても同様の効果がある。

【0016】基板は単結晶ダイヤモンドの他に、立方晶窒化ホウ素、炭化珪素、珪素、ゲルマニウムまたは珪素とゲルマニウムの合金の単結晶や、ニッケル、銅、コバルトおよび鉄の中から選ばれた1種または2種以上を主成分とする金属や合金の単結晶を使用することができる。

【0017】  
50

【作用】発明者らは鋭意研究の結果、異常成長を抑制する  $\{100\}$  配向条件での成長と高品質なダイヤモンドを与える条件での成長を周期的に行なうことにより高品質を保ちかつ異常成長が抑制されたエピタキシャル成長が得られることを見いだした。異常成長を抑制する効果を持つことを特徴とする成長条件を第1条件と呼び、良好な結晶性を持つことを特徴とする成長条件を第2条件と呼ぶこととする。

【0018】第1条件で成長させるエピタキシャル層の厚みは  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  未満では異常成長を抑制する効果がないので  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上必要で、より好ましくは  $3\text{ }\mu\text{m}$  以上である。第1条件によっても  $20\text{ }\mu\text{m}$  の厚さまでは下地のダイヤモンド層の品質を維持したままダイヤモンドを成長させることができ。しかし、 $20\text{ }\mu\text{m}$  を超えると非ダイヤモンド質炭素が結晶中に混入するようになり  $300\text{ }\mu\text{m}$  を超えると半導体や光学材料としての特性の低下が観察されるので  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが必要である。

【0019】第1条件ではガス中の炭素(C)と水素(H)の比率( $[C]/[H]$ )を  $1.5\%$  未満とする異常成長を抑制する効果がないので  $1.5\%$  以上とすることが望ましくより好ましくは  $4\sim8\%$  である。炭素濃度が  $8\%$  を超えると非ダイヤモンド質炭素の混入が多くなり、多くとも  $15\%$  以下が好ましい範囲である。

【0020】酸素(O)を含んだガスが用いられる場合には炭素と酸素の差と水素の比率( $[C]-[O]/[H]$ )であらわされる実効的な炭素濃度が  $1.5\%$  以上であれば良い。

【0021】また、第2条件で成長させるエピタキシャル層の厚みは  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  未満では高品質を維持する効果がないのでこれ以上必要で、より好ましくは  $15\text{ }\mu\text{m}$  以上である。しかし、 $50\text{ }\mu\text{m}$  を超えると異常成長が見られるようになり  $300\text{ }\mu\text{m}$  を超えると半導体や光学材料としての特性の低下が観察されるので  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが必要である。第2条件ではガス中の炭素(C)水素(H)の比率( $[C]/[H]$ )を  $1.5\%$  以上では結晶性が悪くなるので  $1.5\%$  未満とすることが望ましくより好ましくは  $0.5\sim1.5\%$  である。

【0022】酸素(O)を含んだガスが用いられる場合には炭素と酸素の差と水素の比率( $[C]-[O]/[H]$ )であらわされる実効的な炭素濃度が  $1.5\%$  未満であれば良い。

【0023】また、炭素濃度比を変化させるかわりに第1条件では成長時の基板温度を  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  以上とし、第2条件では  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  以下に変化させることにより同様の効果を得ることができる。実効的な炭素濃度を変化させる方法と、基板温度を変化させる方法とを組み合せて実施することも可能であり、より顕著な効果が得られる。

【0024】また、用いる基板はダイヤモンド単結晶ま

たは立方晶窒化ホウ素が最も好ましいが、ダイヤモンド構造を有する珪素やゲルマニウムやその合金でも良く、炭化珪素は立方晶と六方晶の両方の結晶型のものを用いることができ、さらに立方晶のニッケル、銅、コバルト、鉄やそれらの合金の単結晶を用いることが望ましい。

【0025】用いる基板はダイヤモンド単結晶であっても、それ以外の半導体や金属の単結晶であっても、立方晶の  $\{100\}$  、  $\{111\}$  、  $\{110\}$  の各結晶面に近い研磨された面を単結晶基材の主面として成長させるのが望ましい。しかし結晶面としては  $\{100\}$  面が最も好ましく、  $\{100\}$  からのずれは  $10\text{ 度}$  以内が好ましく、より好ましくは  $2\text{ 度}$  以内である。ずれの角度が大きくなるほど異常成長は増大し、  $10\text{ 度}$  を超えると多結晶成分が多くなり好ましくない。

【0026】ダイヤモンドの気相合成法では炭素、水素、酸素以外の元素を供給してダイヤモンド中に少量の不純物を混入してダイヤモンドの特性を制御することが可能である。特に、ホウ素、窒素、リンなどはダイヤモンドの電気的、光学的特性を制御するための不純物として重要である。しかし、特に窒素はダイヤモンドの結晶性低下の原因ともなるのでエッティングや成長の過程では窒素の混入は  $[N]/[C]$  比で  $500\text{ ppm}$  以下にすることが好ましい。

【0027】気相でダイヤモンドを成長する前に単結晶基板のエッティングを行うことが好ましい。ダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化珪素、珪素、ゲルマニウムの場合はダイヤモンドを成長する際に用いられる活性な水素や酸素を含む雰囲気中で行なうことができる。ニッケルのような金属の単結晶を用いる場合には酸素や水素ではエッティングが行われないので、フッ素や塩素などのハロゲンを含む雰囲気中でエッティングを行うことができる。エッティングで除去される基材の厚さは  $1\text{ nm}$  以下では効果がなく、基板表面の傷やダストを完全に除去するために  $10\text{ nm}$  以上のエッティングを行うことがより好ましい。

【0028】本発明の方法はダイヤモンド以外の基板を用いるヘテロエピタキシャル成長や、複数の単結晶を基材として用いる方法においても異常成長や欠陥の発生を抑制することができるので、非常に有効であり大面積の単結晶ダイヤモンドに準ずるものとして実用に供することができるダイヤモンドを製造できる。

【0029】本発明は使用する気相合成プロセスが公知の熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、イオンビーム法等いずれの方法であっても有効である。

### 【0030】

#### 【実施例】

(実施例1) 本実施例においては、超高圧法により人工合成されたIb型ダイヤモンド単結晶から、スライスし、研磨したものを基板として用いた。基板面方位が  $\{100\}$  の基板を5個用意した。基板サイズはいずれ

も2mm×3mm、厚みは0.3mmである。いずれの基板も面方位ズレは1度以下であることを反射電子回折により確認した。

【0031】成長はマイクロ波プラズマCVD法により行った。水素(H<sub>2</sub>)100sccm、メタン(CH<sub>4</sub>)10sccm、基板温度850℃で10時間成長させる過程(比率A=4.2%)と、水素100sccm、メタン2sccm、基板温度1000℃で30時間成長させる過程(比率A=1.0%)とを10回、全部で400時間成長させた。その結果、成長表面に異常成長は見られず、ラマン分光によるスペクトルにダイヤモンドの信号は1332cm<sup>-1</sup>に鋭く(半値巾<2cm<sup>-1</sup>)かつ強く(S/B比>1000)見られた。

【0032】また1580cm<sup>-1</sup>付近に現れるはずのアモルファス炭素の信号は全く見られなかった。成長層の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、2次電子の放出強度のコントラストから第1条件のメタン10sccmで10時間成長させた層は1回当たり厚さ12μm、第2条件のメタン2sccmで30時間成長させた層は1回当たり厚さ25μmであることがわかった。

【0033】(比較例1) 実施例1と同様の基板、即ち超高压法により人工合成されたIb {100} 基板を5個用いた。基板サイズはいずれも2mm×3mm、厚みは0.3mmである。いずれの基板も面方位ズレは1度以下であることを反射電子回折により確認した。マイクロ波プラズマCVD法により水素100sccm、メタン10sccm、基板温度850℃で400時間成長させた。その結果、成長表面に異常成長は見られなかつたが、ラマン分光によるスペクトルでは、ダイヤモンドの信号はブロードであり(半値巾=6cm<sup>-1</sup>)かつ強いバックグラウンドが見られ、S/B比は2.5であった。

【0034】(比較例2) 実施例1と同様の基板、即ち超高压法により人工合成されたIb {100} 基板を5個用いた。基板サイズはいずれも2mm×3mm、厚みは0.3mmである。いずれの基板も面方位ズレは1度以下であることを反射電子回折により確認した。マイクロ波プラズマCVD法により水素100sccm、メタン2sccm、基板温度1000℃で400時間成長させた。その結果、成長表面に異常成長が見られ、X線回折により多結晶化が進んでいることがわかった。

【0035】(実施例2) 本実施例においては、超高压法により人工合成されたIb型ダイヤモンド単結晶からスライスし研磨したもの、及び天然のIIa型のダイヤモンドからスライスし研磨したものを基板として用いた。基板面方位が{100}の基板をそれぞれ3個用意した。基板サイズはいずれも2mm×3mm、厚みは0.3mmである。いずれの基板も面方位ズレは0.5度以下であることを反射電子回折により確認した。

【0036】成長はマイクロ波プラズマCVD法により行った。水素(H<sub>2</sub>)100sccm、メタン(CH<sub>4</sub>)3sccm、基板温度1200℃で20時間成長させる過程と同じガス成分で基板温度950℃で20時間成長させる過程を10回、全部で400時間成長させた。その結果、成長表面に異常成長は見られず、ラマン分光によるスペクトルにダイヤモンドの信号は鋭く(半値巾<2.5cm<sup>-1</sup>)かつ強く(S/B比>1000)見られた。またアモルファス炭素の信号は全く見られなかつた。第1条件の層は1回当たり厚さ30μm、第2条件の層は1回当たり厚さ24μmであることがわかった。

【0037】(実施例3) 超高压法により人工合成されたIb型ダイヤモンド単結晶からスライスし研磨したものを基板として用いた。基板面方位が{100}の基板を3個用意した。基板サイズはいずれも2mm×4mm、厚みは0.3mmである。いずれの基板も面方位ズレは2度以下であることを反射電子回折により確認した。

【0038】成長はマイクロ波プラズマCVD法により行った。水素(H<sub>2</sub>)100sccm、メタン(CH<sub>4</sub>)12sccm、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)2sccm、基板温度950℃で5時間成長させる過程(比率B=4.0)と、水素(H<sub>2</sub>)100sccm、メタン(CH<sub>4</sub>)8sccm、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)5sccm、基板温度950℃で35時間成長させる過程(比率B=1.3)を10回、全部で400時間成長させた。

【0039】その結果、成長表面に異常成長は見られず、ラマン分光によるスペクトルにダイヤモンドの信号は鋭く(半値巾<2.0cm<sup>-1</sup>)かつ強く(S/B比>1000)見られた。またアモルファス炭素の信号は全く見られなかつた。第1条件の層は1回当たり厚さ9μm、第2条件の層は1回当たり厚さ28μmであることがわかった。

【0040】(実施例4) 超高压法により人工合成されたIb型ダイヤモンド単結晶からスライスし研磨したものを基板として用いた。基板面方位が{100}の基板を2個用意した。基板サイズはいずれも2mm×3mm、厚みは0.3mmである。いずれの基板も面方位ズレは2度以下であることを反射電子回折により確認した。

【0041】成長はマイクロ波プラズマCVD法により行った。水素(H<sub>2</sub>)100sccm、メタン(CH<sub>4</sub>)6sccm、基板温度1150℃で15時間成長させる過程(比率A=2.7%)と、水素(H<sub>2</sub>)100sccm、メタン(CH<sub>4</sub>)3sccm、基板温度830℃で25時間成長させる過程(比率A=1.4%)を10回、全部で400時間成長させた。

【0042】その結果、成長表面に異常成長は見られず、ラマン分光によるスペクトルにダイヤモンドの信号は鋭く(半値巾<2.5cm<sup>-1</sup>)かつ強く(S/B比>

1000) 見られた。またアモルファス炭素の信号は全く見られなかった。第1条件の層は1回当たり厚さ $25\mu\text{m}$ 、第2条件の層は1回当たり厚さ $21\mu\text{m}$ であることがわかった。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、均質で異常成長が少ない厚膜のダイヤモンド単結晶を容易に得ることができ。成長を気相合成法により行なうので、ダイヤモンドに硼素や窒素などの種々のドーピングをすることが可能である。したがって本発明の製造方法によって得られるダイヤモンドは、精密工具刃先、耐摩工具、耐熱工具、\*

10 \* 半導体基材、放熱基板、高圧相半導体材料、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

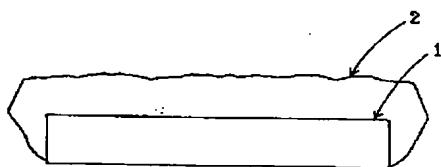
【図1】本発明の方法によって成長した異常成長のない単結晶の断面模式図。

【図2】従来の方法によって成長した異常成長の発生した成長例。

#### 【符号の説明】

- 1 : 単結晶基板
- 2 : 成長したダイヤモンド単結晶層
- 3 : 異常成長部分

【図1】



【図2】

